

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-050353  
(43)Date of publication of application : 15.02.2002

(51)Int.Cl.

H01M 4/38  
H01M 4/02  
H01M 4/04  
H01M 10/40

(21)Application number : 2000-234448

(71)Applicant : MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD

(22)Date of filing : 02.08.2000

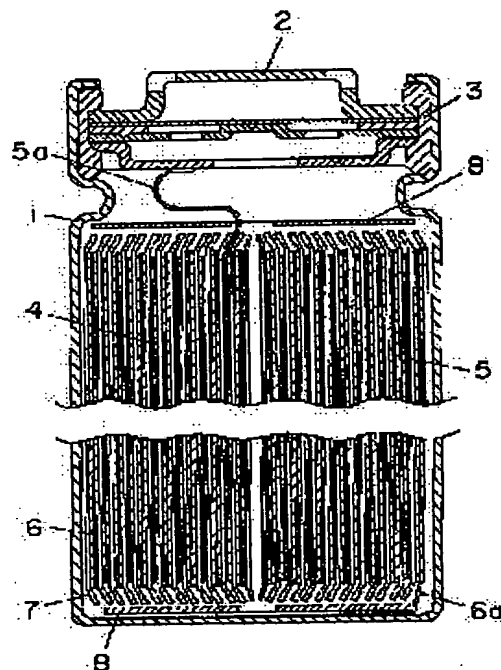
(72)Inventor : FUKUMOTO YUSUKE  
OKOCHI MASAYA  
OHATA TSUMORU

## (54) MANUFACTURING METHOD OF NON-AQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY BATTERY AND ITS NEGATIVE ELECTRODE PLATE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To prevent the cycle characteristics from becoming worth by making the thickness of the negative electrode mixture layer uneven by thinning the electrode plate in using the high capacity negative electrode active material for the non-aqueous electrolyte secondary battery negative electrode.

SOLUTION: In the manufacturing method of a non-aqueous electrolyte secondary battery negative electrode, in which a paste is made by mixing a mixture of a negative electrode active material made of high capacity compound particles, a conductive agent and a binding agent with a solvent, and a mixture layer is formed by applying this paste on one face or both faces of the current collector, the thickness of the mixture layer is made 60  $\mu\text{m}$  or less, and the D50 of the particle size distribution of the paste is made 3  $\mu\text{m}$  or more and 25  $\mu\text{m}$  or less, and D90 50  $\mu\text{m}$  or less.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision]

BEST AVAILABLE COPY

(19) 日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-50353

(P2002-50353A)

(43) 公開日 平成14年2月15日 (2002.2.15)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>

識別記号

F I

テ-マ-ト\* (参考)

H 0 1 M 4/38

H 0 1 M 4/38

Z 5 H 0 2 9

4/02

4/02

D 5 H 0 5 0

4/04

4/04

A

10/40

10/40

Z

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 4 頁)

(21) 出願番号 特願2000-234448 (P2000-234448)

(71) 出願人 000005821

(22) 出願日 平成12年8月2日 (2000.8.2)

松下電器産業株式会社

大阪府門真市大字門真1006番地

(72) 発明者 橋本 友祐

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器  
産業株式会社内

(72) 発明者 大河内 正也

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器  
産業株式会社内

(74) 代理人 100097445

弁理士 岩橋 文雄 (外2名)

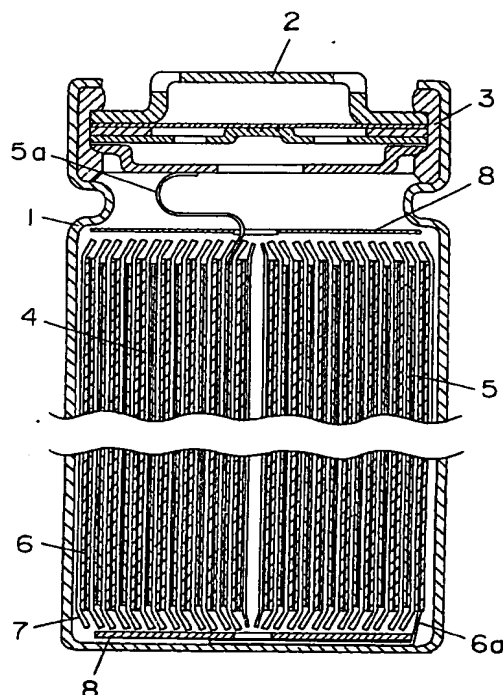
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 非水電解質二次電池とその負極板の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 高容量の負極活物質を非水電解質二次電池用負極に用いる場合、負極合剤層の厚みを、炭素材料を用いた負極合剤層の厚さよりも薄くすることができるが、薄くすると厚みが不均一な極板になり、サイクル特性が悪い。

【解決手段】 高容量な複合粒子からなる負極活物質、導電剤、結着剤との混合物を溶剤と混合してペーストを作成し、このペーストを集電体の片面または両面に塗布して合剤層を形成する非水電解質二次電池用負極板の製造方法において、合剤層の厚みを60 $\mu$ m以下とし、ペーストの粒度分布のD50を3 $\mu$ m以上25 $\mu$ m以下、D90を50 $\mu$ m以下とする。



## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 負極活物質、導電剤、結着剤との混合物を溶剤と混合してペーストを作成し、このペーストを集電体の片面または両面に塗布して合剤層を形成する非水電解質二次電池用負極板の製造方法において、前記負極活物質は、固相 A からなる核粒子の周囲の全面または一部を固相 B によって被覆した複合粒子であつて、前記固相 A はケイ素、スズ、亜鉛の少なくとも一種を構成元素として含み、前記固相 B は固相 A の構成元素

であるケイ素、スズ、亜鉛のいずれかと、前記構成元素を除いて、周期表の 2 族元素、遷移元素 12 族、13 族元素、ならびに炭素を除く 14 族元素からなる群から選ばれた少なくとも一種の元素との固溶体、または金属間化合物である材料であり、

前記合剤層の厚みを  $60\mu\text{m}$  以下とし、前記ペーストの粒度分布の D50 を  $3\mu\text{m}$  以上  $25\mu\text{m}$  以下、D90 を  $50\mu\text{m}$  以下とすることを特徴とする非水電解質二次電池用負極板の製造方法。

【請求項 2】 前記負極活物質が、Si を構成元素とする化合物であることを特徴とする請求項 1 記載の非水電解質二次電池用負極板の製造方法。

【請求項 3】 前記負極活物質が、Si からなる核粒子の周囲の全面または一部を  $\text{NiSi}_2$  によって被覆した複合粒子から構成される材料であることを特徴とする請求項 1 記載の非水電解質二次電池用負極板の製造方法。

【請求項 4】 正極板と、負極板と、非水電解液とを備えた非水電解質二次電池において、前記負極板は請求項 1～3 のいずれかに記載の製造方法により作成されたものであることを特徴とする非水電解質二次電池。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、非水電解質二次電池、特にその負極板の製造方法に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】現在、非水電解質二次電池の負極材料には、リチウムイオンを吸蔵・放出できる炭素材料が用いられているが、非水電解質二次電池の高容量化を図るため、非鉄金属の珪化物（特開平 7-240201 号公報）、4B 族元素及び P、Sb の少なくとも一つを含む金属間化合物からなる結晶構造が  $\text{CaF}_2$  型、ZnS 型、 $\text{AlLiSi}$  型のいずれかからなる材料（特開平 9-63651 号公報）、Si、Sn 等の相と、Si、Sn 等を構成元素の一つとする金属間化合物からなる相を共に含む粒子からなる材料（特開平 11-86854 号公報）などの負極材料とすることが提案されている。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】このような炭素材料よりも高容量の負極材料を用いた負極板と、正極材料としてリチウム含有遷移金属酸化物を用いた正極板とを組み合わせ非水電解質二次電池にする場合、炭素材料を用

いる従来の負極板よりも合剤層厚みを薄くし、電池に収納する極板を従来の負極板よりも長くすることができ。結果として、高容量非水電解質二次電池を作製することができるが次のような問題点が生じる。

【0004】活物質ペーストを集電体上に塗布する際、ペースト構成物質同士の二次粒子が存在すると、粒子自体の大きさにより、薄い負極合剤層を集電体上に形成することができない。すなわち、合剤層が厚くなるか、または薄く塗布すると極板表面が粗かつ厚みが不均一な極板となる。これが内部短絡を引き起こしたり、充放電サイクル特性の劣化の原因となる。

【0005】そこで、本発明はこのような問題点を解決するもので、サイクル特性の良好な非水電解質二次電池用負極板の製造方法を提供することを目的としている。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】上記の問題点を解決するために本発明は、負極活物質、導電剤、結着剤との混合物を溶剤と混合してペーストを作成し、このペーストを集電体の片面または両面に塗布して合剤層を形成する非水電解質二次電池用負極板の製造方法において、前記負極活物質は、固相 A からなる核粒子の周囲の全面または一部を固相 B によって被覆した複合粒子であつて、前記固相 A はケイ素、スズ、亜鉛の少なくとも一種を構成元素として含み、前記固相 B は固相 A の構成元素であるケイ素、スズ、亜鉛のいずれかと、前記構成元素を除いて、周期表の 2 族元素、遷移元素 12 族、13 族元素、ならびに炭素を除く 14 族元素からなる群から選ばれた少なくとも一種の元素との固溶体、または金属間化合物である材料であり、前記合剤層の厚みを  $60\mu\text{m}$  以下とし、前記ペーストの粒度分布の D50 を  $3\mu\text{m}$  以上  $25\mu\text{m}$  以下、D90 を  $50\mu\text{m}$  以下とすることを特徴とする非水電解質二次電池用負極板の製造方法を提供するものである。

【0007】これにより、均一な薄い合剤層を集電体上に形成することが可能で、かつ表面に凹凸のない非水電解質二次電池用負極板が得られ、サイクル特性に優れた非水電解質二次電池を提供することができる。尚、活物質とは、リチウムイオンを吸蔵・放出可能な材料をいい、リチウムイオンのホスト材料と呼ばれるものも含む。

【0008】複合粒子の固相 A と固相 B との組成は、例えば、固相 A が Sn のときは、固相 B が  $\text{Mg}_2\text{Sn}$ 、 $\text{FeSn}_2$ 、 $\text{MoSn}_2$ 、Zn-Sn 固溶体、Cd-Sn 固溶体、In-Sn 固溶体、Pb-Sn 固溶体であるものの、固相 A が Si のときは、固相 B が  $\text{Mg}_2\text{Si}$ 、 $\text{CoSi}_2$ 、 $\text{NiSi}_2$ 、Zn-Si 固溶体、Al-Si 固溶体、Sn-Si 固溶体であるものの、固相 A が Zn のときは、固相 B が  $\text{Mg}_2\text{Zn}_{11}$ 、 $\text{VZn}_{16}$ 、Cu-Zn 固溶体、Cd-Zn 固溶体、Al-Zn 固溶体、Ge-Zn 固溶体であるものが挙げられる。

## 【0009】

【発明の実施の形態】本発明の実施の形態を実施例により説明する。但し、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

## 【0010】

【実施例】（負極活物質の合成）Si及びNiの粉体を、Si:Ni=52:48の重量比率で溶解槽に投入し、1415℃以上で溶解し、その熔融物をロール急冷法で急冷、凝固させ、凝固物を得た。続いて、その凝固物を900℃の不活性雰囲気下で20時間熱処理を行った。この熱処理品をボールミルで粉碎し、篩で分級することによりSiをNiSi<sub>2</sub>で被覆した複合粒子からなる負極活物質を得た。

【0011】（負極活物質ペーストの作成）得られた負極活物質75重量%に対し、導電剤である炭素粉末20重量%と結着剤であるポリフッ化ビニリデン樹脂5重量%をブラネタリーミキサーをもちいて脱水N-メチルピロリジノンに攪拌混合してペースト状にした。この負極活物質を含むペーストを、ホモジナイザー（APVゴウリン社製）にて50~250kg/cm<sup>2</sup>の吐出圧力で吐出し、（表1）に示すような粒度分布を有するペーストを作製した（実施例1~5、比較例1~3）。尚、D50およびD90はマイクロトラックHRA粒度分析計（日機装（株）製）を用いて測定された頻度累積がそれぞれ50%、90%の累積径である。得られた負極活物質ペーストは、銅箔からなる負極集電体上に合剤層片面あたり60μm以下になるように塗布し、乾燥後、圧延して負極板とした。

【0012】（円筒型電池の作成）図1に本実施例で用\*

\*いた円筒型電池の縦断面図を示す。負極板6は上記の方法で作製した。正極板5は、コバルト酸リチウム粉末85重量%に対し、導電剤の炭素粉末10重量%と結着剤のポリフッ化ビニリデン樹脂5重量%を混合し、これらを脱水N-メチルピロリジノンに分散させてスラリーを作製し、アルミニウム箔からなる正極集電体上に塗布し、乾燥後、圧延して作製した。

【0013】この正極板5と本発明の負極板6を、セパレータ7を介して複数回渦巻状に巻回し極板群4を作製し、電池ケース1内に収納した。また、正極板5からは正極リード5aを引き出し封口板2に接続し、負極板6からは負極リード6aを引き出し電池ケース1の底部に接続した。さらに、電池ケース1内に収納された極板群4に非水電解液を注液した。この非水電解液には、エチレンカーボネートとエチルメチルカーボネートの体積比1:1の混合溶媒にLiPF<sub>6</sub>とLiN(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>を1.5モル/リットルの濃度（モル比98:2）になるように溶解したものを使用した。注液後、安全弁を設けた封口板2で封口した。

【0014】（評価）実施例1~5及び比較例1~3のペーストを使用した電池を100mAの定電流で、まず4.1Vになるまで充電した後、100mAの定電流で3.0Vになるまで放電する充放電サイクルを繰り返した。また充放電は20℃の恒温槽の中で行った。尚、充放電は100サイクルまで繰り返し行い、初期の放電容量に対する100サイクル目の放電容量の比を容量維持率として（表1）に示す。

## 【0015】

【表1】

	吐出圧力 (kg/cm <sup>2</sup> )	D50 (μm)	D90 (μm)	容量維持率 (%)
実施例1	100	22.88	46.36	91
実施例2	125	18.26	35.99	91
実施例3	150	13.18	25.99	92
実施例4	175	7.277	21.15	92
実施例5	200	3.277	19.29	91
比較例1	50	27.36	48.03	73
比較例2	250	2.235	17.84	76
比較例3	0（使用せず）	29.30	55.31	70

【0016】このように、本発明の製造方法により作製した負極板を使用した非水電解質二次電池は充放電サイクル特性に優れていることがわかった。

【0017】尚、本実施例では粒度分布の調整にホモジナイザー（APVゴウリン社製）を使用した。超高压分散装置、ボールミル等のメディアを用いた分散装置を使用して粒度分布を調整した場合も同様の結果が得られた。また、衝撃、せん断、圧縮、摩擦等の力学的エネルギーを加えることによって粒度分布を調整することがで

きればどのような装置を使用してもよい。

【0018】また、本実施例では固相AがNi、固相BがNiSi<sub>2</sub>である複合粒子を負極活物質とした場合について説明したが、固相Aと固相Bがそれぞれ（Sn、Mg<sub>2</sub>Sn）、（Sn、FeSn<sub>2</sub>）、（Sn、MoSn<sub>2</sub>）、（Sn、Zn-Sn固溶体）、（Sn、Cd-Sn固溶体）、（Sn、In-Sn固溶体）、（Sn、Pb-Sn固溶体）、（Si、Mg<sub>2</sub>Si）、（Si、CoSi<sub>2</sub>）、（Si、Zn-Si固溶体）、（Si、A

l-Si 固溶体)、(Si、Sn-Si 固溶体)、(Zn、Mg<sub>2</sub>Zn<sub>11</sub>)、(Zn、VZn<sub>16</sub>)、(Zn、Cu-Zn 固溶体)、(Zn、Cd-Zn 固溶体)、(Zn、Al-Zn 固溶体)、(Zn、Ge-Zn 固溶体)である複合粒子を負極活物質として用いた場合にも同様の結果が得られた。

#### 【0019】

【発明の効果】以上のように本発明の製造方法によれば、Ni 等からなる核粒子の周囲の全面または一部をNiSi<sub>2</sub>等によって被覆した複合粒子を負極活物質として用いた場合に、負極合剤層の厚みを60μm以下とし、ペーストの粒度分布のD50を3μm以上25μm以下、D90を50μm以下とすることにより、均一な薄い合剤層を集電体上に形成することが可能で、かつ凹凸のない極板表面が得られ、結果として、高容量かつサイクル特性に優れた非水電解質二次電池用極板を提供で

きる。

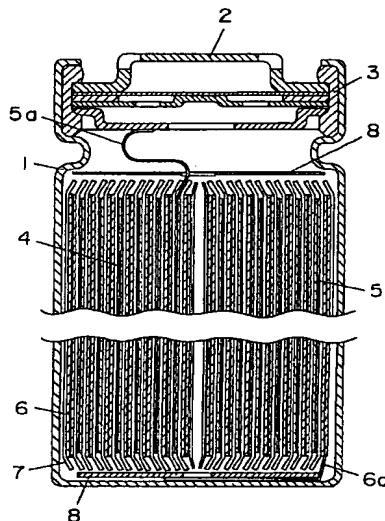
#### 【図面の簡単な説明】

【図1】本実施例で用いた円筒形非水電解質二次電池の縦断面図

#### 【符号の説明】

- 1 電池ケース
- 2 封口板
- 3 絶縁パッキング
- 4 極板群
- 5 正極板
- 5a 正極リード
- 6 負極板
- 6a 負極リード
- 7 セパレーター
- 8 絶縁リング

【図1】



フロントページの続き

(72) 発明者 大島 積  
大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器  
産業株式会社内

Fターム(参考) 5H029 AJ03 AJ05 AK03 AL11 AL19  
AM03 AM05 AM07 BJ02 CJ22  
DJ16 HJ04 HJ05  
5H050 AA07 AA08 BA17 CA08 CB11  
CB13 CB29 DA03 FA17 FA18  
HA04 HA05